

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08K 5/00, C09D 5/32, G02B 5/20 // E04F 10/00, A01K 1/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17135 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. August 1994 (04.08.94)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00077</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 1994 (28.01.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: G 93 01 250.0 U 29. Januar 1993 (29.01.93) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: MUTZHAS, Maximilian, F. [DE/DE]; Fleischmannstrasse 7, D-81479 München (DE).</p> <p>(74) Anwälte: VIERING, Hans-Martin usw.; Steinsdorfstrasse 6, D-80538 München (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00077</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 1994 (28.01.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: G 93 01 250.0 U 29. Januar 1993 (29.01.93) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: MUTZHAS, Maximilian, F. [DE/DE]; Fleischmannstrasse 7, D-81479 München (DE).</p> <p>(74) Anwälte: VIERING, Hans-Martin usw.; Steinsdorfstrasse 6, D-80538 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00077</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Januar 1994 (28.01.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: G 93 01 250.0 U 29. Januar 1993 (29.01.93) DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: MUTZHAS, Maximilian, F. [DE/DE]; Fleischmannstrasse 7, D-81479 München (DE).</p> <p>(74) Anwälte: VIERING, Hans-Martin usw.; Steinsdorfstrasse 6, D-80538 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: SOLID SUN-RAY FILTERING MEANS FOR OPTIMUM SUNTAN</p> <p>(54) Bezeichnung: FESTKÖRPER-SONNENSCHUTZMITTEL ZUR OPTIMALEN HAUTBRÄUNUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A solid sun-ray filtering means for optimum suntan is disclosed, in particular shaped as slabs, foils, nonwovens, fabrics or lacquers for parasols, tilts, tents, roofings, shelters, canopies, awnings, articles of clothing, huts, caps, visors or the like for human beings, as well as shelters and roofings for animals having thin fur or feathers. In order to achieve an adequate protection against acute skin lesions, at the same time as a durable pigmentation, the erythem factor equals at least 15 and maximum 40, and the pigmentation factor at least 4 and maximum 6.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Festkörper-Sonnenschutzmittel zur optimalen Hautbräunung, insbesondere in Form von Platten, Folien, Vliesen, Geweben bzw. Lacken für Schirme, Sonnensegel, Zelte, Dächer, Vordächer, Überdachungen, Markisen, Kleidungsstücke, Hüte, Mützen, Visors oder dergl. für Menschen sowie als Bedeckungen und Überdachungen für Tiere mit dünnem Haar- bzw. Federkleid. Zur Erzielung einer adäquaten Schutzwirkung gegen akute Hautschäden und gleichwohl einer dauerhaften Pigmentierung beträgt der Erythemfaktor mindestens 15 und höchstens 40, und der Pigmentierungsfaktor mindestens 4 und höchstens 6.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Festkörper-Sonnenschutzmittel zur optimalen Hautbräunung

Die Erfindung betrifft ein Festkörper-Sonnenschutzmittel zur optimalen Hautbräunung insbesondere in Form von Platten, Folien, Vliesen, Geweben bzw. Lacken.

Berichte über eine zunehmende Zahl von chronischen Hautschädigungen, meist verbunden mit den dermatologischen Folgen des Ozonlochs, führen dazu, daß Sonnenschutzmittel mit hohem Lichtschutzfaktor in steigendem Maße verwendet werden.

Hohe Lichtschutzfaktoren bei topischen Sonnenschutzmitteln sind nur mit hohen Absorberkonzentrationen erreichbar. Bei diesen Konzentrationen lassen sich bereits nach relativ kurzer Zeit die Absorber im peripheren Blutkreislauf nachweisen. Wegen der dabei möglichen lokalen und systemischen toxischen Effekte sind deshalb topische Sonnenschutzmittel mit hohen Absorberkonzentrationen nicht unproblematisch.

Ein sinnvoller Ausweg ist der, ein Festkörper-Sonnenschutzmittel zu verwenden, dessen Absorber auch bei Hautkontakt keine toxischen Reaktionen hervorrufen. Die Absorber werden deshalb in Kunststoff eingebettet, der in Form von Platten, Folien, Vliesen, Geweben bzw. Lacken vorliegt. Diese Lösung wurde bisher verschiedentlich angewandt, wobei als Kriterien für die Schutzwirkung der Lichtschutzfaktor (Erythemfaktor) in Betracht gezogen wurde und für die Bräunungswirkung die direkte Pigmentierung.

Aufgrund aufwendiger eigener photobiologischer Experimente und Berechnungen zeigte sich jedoch, daß die direkte Pigmentierung, die im Regelfall nach mehreren Stunden bereits verblaßt, kein vernünftiges Kriterium für die dauerhafte Pigmentierung darstellt. Das gleiche gilt für Angaben, die sich nur auf die spektrale Transmission ohne die dazu gehörenden photobiologischen Wirkungen beziehen.

Durch die Erfindung wird das Problem gelöst, wie ein

Festkörper-Sonnenschutzmittel beschaffen sein muß, um einerseits eine entsprechende Schutzwirkung gegen akute (und chronische) Hautschäden zu erreichen und andererseits eine dauerhafte Pigmentierung zu erhalten.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß so gelöst, daß der Lichtschutzfaktor (Erythemfaktor) für normale Hauttypen mindestens 15 beträgt, der Schwächungsfaktor für die dauerhafte Pigmentierung (Pigmentierungsfaktor) dagegen höchstens 6

10

Damit ist es möglich, selbst unter extremer Sonnenbestrahlung in der Zeit von 9 Uhr - 15 Uhr Ortszeit weniger als eine Schwellendosis für das Erythem (= minimale Erythemdosis MED) zu empfangen und gleichzeitig mehr als eine Schwellendosis für die dauerhafte Pigmentierung (= minimale Pigmentierungsdosis MTD) zu erhalten. Um sicher zu gehen, wurde dabei angenommen, daß die sich bestrahlende Person sich während dieser 6 Stunden (in denen etwa 75 % der erythemwirksamen Tagesdosis einstrahlen) nicht umdreht, die gesamte erythemwirksame Dosis somit auf eine Körperhälfte einwirkt. Für die dauerhafte Pigmentierung wurde realistischerweise angenommen, daß diese Strahlung gleichmäßig auf beide Körperhälften verteilt wird.

20

25 Durch das Festkörper-Sonnenschutzmittel werden erwünschte und unerwünschte photobiologische Reaktionen verzögert. Dieser Faktor (F_{biol}), um den die Reaktion verzögert wird, ist wie folgt definiert:

30

$$F_{\text{biol}} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{biol}} \cdot d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{biol}} \cdot \tau(\lambda) \cdot d\lambda}$$

35

40

dabei bedeuten

λ_1 untere Wellenlängengrenze

λ_2	obere Wellenlängengrenze
$E(\lambda)_e$	spektrale Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung
$\tau(\lambda)$	spektrale Transmissions des Festkörper-Sonnenschutzmittels
5 $s(\lambda)_{\text{biol}}$	relative spektrale Empfindlichkeit der menschlichen Haut für die photobiologische Reaktion

die folgenden Indices bedeuten

er	UV-induzierte Erythembildung bei Menschen mit 10 normaler Hautreaktion
pp	UV-induzierte dauerhafte Pigmentierung bei Menschen mit normaler Hautreaktion
ca	UV-induzierter Hautkrebs
el	UV-induzierte Hautalterung
15 pi	UV-induzierte direkte Pigmentierung (immediate pigment darkening), bei Menschen mit normaler Hautreaktion.

Die dafür wichtigen Parameter sind:

20

der Erythemfaktor

$$F_{\text{er}} = \frac{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{er}} \cdot d\lambda}{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{er}} \cdot \tau(\lambda) \cdot d\lambda}$$

der Pigmentierungsfaktor

$$F_{\text{pp}} = \frac{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{pp}} \cdot d\lambda}{\int_{290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} E(\lambda)_e \cdot s(\lambda)_{\text{pp}} \cdot \tau(\lambda) \cdot d\lambda}$$

45 die mittlere Transmission von 290 - 330 nm

$$\tau_1 = \frac{\int_{290 \text{ nm}}^{330 \text{ nm}} \tau(\lambda) \cdot d\lambda}{40}$$

und die mittlere Transmission von 330 - 400 nm

$$\tau_2 = \frac{\int_{330 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} \tau(\lambda) \cdot d\lambda}{70}$$

Der Zusammenhang zwischen den Parametern ist folgender

$$\tau_2 = \frac{5,219}{F_{pp}} - \frac{5,025}{F_{er}}$$

$$\tau_1 = \frac{1,422}{F_{er}} - 0,057 \tau_2$$

Zunächst werden die gewünschten Faktoren vorgegeben und der Wert für τ_2 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,035$ und der Wert für τ_1 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,015$ bestimmt.

Dabei ist zu berücksichtigen

$$\begin{aligned} F_{er} &\geq 15 \\ F_{pp} &\leq 6 \end{aligned}$$

Werte für $\tau_2 > 0,9$ und $\tau_1 < 0$ sind nicht reell.

Daraus lassen sich dann experimentell oder rechnerisch mithilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes durch Variation der Konzentration der bekannten absorbierenden Materialien und der Art und Dicke des Substrats die vorher ermittelten Transmissionswerte τ_1 und τ_2 einstellen.

Als Substrate für das Festkörper-Sonnenschutzmittel werden im

Wesentlichen folgende Kunststoffe in Form von Platten, Folien, Vliesen, Geweben und Lackschichten verwendet, die je nach Modifikation eine ausreichende Transmission im UV-Bereich

aufweisen: Acrylnitrilmethylmethacrylat (AMMA),

5 Celluloseacetobutyrat (CAB), Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE),
Ethylen-Vinylazetat (EVA), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE,
HDPE, LDPE), Polyethylenterephthalat (PETP),

Polymethylenmethacrylat (PMMA), Polypropylen (PP),

Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyurethan (PU),

10 Polyvinylchlorid (PVC) .

Als Absorber für das Festkörper-Sonnenschutzmittel werden im wesentlichen folgende Materialien verwendet:

15 Benzophenone, Benzotriazole, Verbindungen der Salicyl-, Zimt- und Oxalsäure sowie Verbindungen, die durch Modifikation dieser Substanzen entstehen.

Die Farbstoffe für das erfindungsgemäße Festkörper-

20 Sonnenschutzmittel müssen vor allem im Bereich von 330 bis 400 nm eine hohe Transmission aufweisen. Dies sind vor allem violette, rot-violette und blaue lösliche Farbstoffe sowie organische und anorganische Pigmente.

25 Die Ermittlung der gewünschten Transmissionswerte τ_1 und τ_2 erfolgt über folgende Gleichungen

$$\tau(\lambda) = \tau(\lambda)_i \cdot R_f$$

30

$$\tau(\lambda)_{i,x} = \tau(\lambda)_{i,b}^{a/b}$$

35
$$\tau(\lambda) = \tau(\lambda)_{i,s} \cdot \tau(\lambda)_{i,A} \cdot \tau(\lambda)_{i,F} \cdot R_f$$

$\tau(\lambda)_i$ spektrale Reintransmission

40 R_f Reflexionsfaktor des Substrates

$\tau(\lambda)_{i,b}$ spektrale Reintransmission bei bekannter Schichtdicke bzw. Konzentration

$\tau(\lambda)_{i,x}$ spektrale Reintransmission bei gesuchter Schichtdicke
bzw. Konzentration

$\tau(\lambda)_{i,s}$ spektrale Reintransmission des Substrates

5

$\tau(\lambda)_{i,A}$ spektrale Reintransmission des Absorbers bzw. der
Absorber

$\tau(\lambda)_{i,F}$ spektrale Reintransmission des Farbstoffs bzw. der
Farbstoffe

10

Die folgende Tabelle zeigt Beispiele mit verschiedenen
vorgegebenen Erythemfaktoren (F_{er}), kombiniert mit
verschiedenen vorgegebenen Pigmentierungsfaktoren (F_{pp}) und die
daraus bestimmten mittleren Transmissionswerte (τ_1) im
15 Spektralbereich 290 bis 330 nm und die mittleren
Transmissionswerte (τ_2) im Spektralbereich 330 bis 400 nm.

	F_{er}	F_{pp}	τ_1	τ_2
20	10	6	0,121	0,367
	10	5,5	0,117	0,446
	10	5	0,111	0,541
	10	4,5	0,105	0,657
	10	4	0,096	0,802
	10	3,7	0,091	0,900
25	15	6	0,064	0,534
	15	5,5	0,060	0,614
	15	5	0,054	0,709
	15	4,5	0,048	0,825
	15	4,2	0,044	0,900
30	20	6	0,036	0,619
	20	5,5	0,031	0,698
	20	5,0	0,026	0,793
	20	4,5	0,020	0,900
35	25	6	0,019	0,669
	25	5,5	0,014	0,748
	25	5	0,009	0,843
	25	4,7	0,005	0,900
40	30	6	0,007	0,702
	30	5,5	0,003	0,781
	30	5,0	< 0	0,876
	30	4,9	< 0	0,900
45	35	6	0,006	0,726
	35	5,5	< 0	0,805

7

35	5,0	< 0	0,900
40	6	< 0	0,744

Vor dem Anmeldetag waren folgende Festkörper-Sonnenschutzmittel im Markt:

	Marke	Material	Farbe	τ_1	τ_2	F_{er}	F_{pp}
5	Sunselect	PVC	Violett	0,144	0,632	7,9	4,1
	Nylex	PVC	Violett	0,038	0,510	21	7,0
	Solmax	PVC	Violett	0,016	0,506	32	7,8
	Sunselect	PVC	Hellblau	0,019	0,337	37	11
	Sunselect	PVC	Rosa	0,012	0,406	40	9,8
10	Sunselect	PVC	Blau	0,011	0,409	41	9,8
	Mutzhas	PE	Violett	0,008	0,433	43	9,5
	Mutzhas	PMMA	Violett	<0,001	0,485	51	8,9
	Procutis	PVC	Farblos	<0,001	0,476	52	9,1
	Mutzhas	PVC	Violett	<0,001	0,398	63	11
15	Mutzhas	PVC (Gitter)	Violett	<0,001	0,366	68	12
	Procutis	PVC	Lila	<0,001	0,311	80	14
	Procutis	PVC	Blau	<0,001	0,256	97	17

20 Keines dieser bekannten Festkörper-Sonnenschutzmittel erfüllt die Kriterien dieser Erfindung.

Folgende erfindungsgemäße Festkörper-Sonnenschutzmittel wurden in eigener Regie hergestellt:

25	Mutzhas	PE	Farblos	0,060	0,614	15	5,5
	Mutzhas	PE	Violett	0,064	0,534	15	6,0
	Mutzhas	PVC	Farblos	0,054	0,709	15	5,0
	Mutzhas	PVC	Violett	0,060	0,614	15	5,5
	Mutzhas	PMMA	Farblos	0,048	0,825	15	4,5
30	Mutzhas	PMMA	Violett	0,054	0,709	15	5,0

Bei einem erfindungsgemäßen Festkörper-Sonnenschutzmittel mit einem Erythemfaktor $F_{er} \geq 15$ und einem Pigmentierungsfaktor $F_{pp} \leq 6$ zeigt sich:

35

Der Hautalterungsfaktor F_{e1} ist etwa $0,8 \cdot F_{er}$ und der Hautkrebsfaktor F_{ca} ist etwa $1,1 \cdot F_{er}$. Somit ist der Schutz gegen diese chronischen Hautschädigungen etwa gleich groß wie

der Schutz gegen die akute Hautschädigung Sonnenbrand. Die Schwellenzeit für die direkte Pigmentierung, die nach kurzer Zeit wieder verblaßt, ist etwa halb so lang wie die Schwellenzeit für die dauerhafte Pigmentierung. Die dauerhafte Pigmentierung kann bei intensiver Ausprägung einen körpereigenen Erythem(schutz)faktor von maximal 8 ergeben.

Wenn der Erythem(schutz)faktor des Festkörper-Sonnenschutzmittels bei 15 oder knapp darüber liegt, wird einerseits ein sehr hoher Sonnenschutz erreicht, andererseits wird noch genügend kurzwellige UV-Strahlung im Bereich von 290 bis 330 nm durchgelassen, um eine Verdickung der Oberhaut (Lichtschwiele) zu erreichen. Durch diese Lichtschwiele kann ein weiterer körpereigener Erythemfaktor von maximal 4 erreicht werden.

Durch das erfindungsgemäße Festkörper-Sonnenschutzmittel kann somit ein ausreichender körpereigener Erythemschutz aufgebaut werden, ohne daß die Haut durch zu hohe tägliche Dosen von schädigender UV-Strahlung in Mitleidenschaft gezogen wird.

Im Folgenden sind einige praktische Ausführungsbeispiele angegeben:

Beispiel 1

Im Koextrusionsverfahren hergestellte Dreischicht-Folie mit folgendem Aufbau

1. Deckschicht: 20 µm EVA
2. Kern: 160 µm LDPE (das etwa 10 % Masterbatch enthält, in dem die UV-Absorber und der violette Farbstoff enthalten sind).

3. Deckschicht: 20 µm EVA

$$F_{er} = 15$$

$$F_{pp} = 5,5$$

$$\tau_1 = 0,06$$

$$\tau_2 = 0,61$$

Beispiel 2

Im Kalandrierverfahren hergestellte Folie mit folgendem Aufbau:

Dicke: 0,3 mm
Substrat: farbloses Weich-PVC, in dem die organischen Absorber gelöst sind.

$$F_{er} = 15$$

$$F_{pp} = 5,0$$

$$\tau_1 = 0,05$$

$$\tau_2 = 0,71$$

Beispiel 3

Gegossene Platte aus PMMA

Dicke: 5 mm
Substrat: PMMA stabilisiert, in dem die farblosen organischen Absorber gelöst sind.

$$F_{er} = 15$$

$$F_{pp} = 4,5$$

$$\tau_1 = 0,05$$

$$\tau_2 = 0,83$$

Das erfindungsgemäße Festkörper-Sonnenschutzmittel kommt beispielsweise in folgender Form zum Einsatz:

Schirme, Sonnensegel, Zelte, Dächer, Vordächer, Überdachungen, Markisen, Kleidungsstücke, Hüte, Mützen, Visors für Menschen sowie als Bedeckungen und Überdachungen für Tiere mit dünnem Haar- bzw. Federkleid.

Ansprüche

5 1. Festkörper-Sonnenschutzmittel, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

a) der Erythemfaktor (F_{er}) beträgt mindestens 15 und höchstens 40

10 b) der Pigmentierungsfaktor (F_{pp}) beträgt mindestens 4 und höchstens 6.

2. Festkörper-Sonnenschutzmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch

15 a) eine mittlere Transmission (τ_2) im Spektralbereich von 330 bis 400 nm von

$$\tau_2 = \frac{5,219}{F_{pp}} - \frac{5,025}{F_{er}}$$

20 b) eine mittlere Transmission (τ_1) im Spektralbereich von 290 bis 330 nm von

$$\tau_1 = \frac{1,422}{F_{er}} - 0,057 \cdot \tau_2.$$

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/DE 94/00077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08K5/00 C09D5/32 G02B5/20 //E04F10/00,A01K1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08K G02B A61K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 267 655 (LONGSTAFF) 18 May 1988 see claim 12; figure 1 ---	1
X	DE,A,31 41 692 (HOECHST AG) 5 May 1983 see examples 2,3 ---	1
X	DE,A,26 09 194 (MUTZHAS) 15 September 1977 see page 3, line 31 - page 4, line 6; figure 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 1994

Date of mailing of the international search report

22. 07. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00077

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0267655	18-05-88	US-A- 4793668 AU-B- 600275 AU-A- 7384887 CA-A- 1316028 DE-A- 3781641 US-A- 5066082	27-12-88 09-08-90 19-05-88 13-04-93 15-10-92 19-11-91
DE-A-3141692	05-05-83	NONE	
DE-A-2609194	15-09-77	CH-A- 615514 FR-A,B 2343267	31-01-80 30-09-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens
PCT/DE 94/00077

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C08K5/00 C09D5/32 G02B5/20 //E04F10/00,A01K1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C08K G02B A61K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 267 655 (LONGSTAFF) 18. Mai 1988 siehe Anspruch 12; Abbildung 1 ----	1
X	DE,A,31 41 692 (HOECHST AG) 5. Mai 1983 siehe Beispiele 2,3 ----	1
X	DE,A,26 09 194 (MUTZHAS) 15. September 1977 siehe Seite 3, Zeile 31 - Seite 4, Zeile 6; Abbildung 1 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. 07. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0267655	18-05-88	US-A- 4793668	27-12-88
		AU-B- 600275	09-08-90
		AU-A- 7384887	19-05-88
		CA-A- 1316028	13-04-93
		DE-A- 3781641	15-10-92
		US-A- 5066082	19-11-91
DE-A-3141692	05-05-83	KEINE	
DE-A-2609194	15-09-77	CH-A- 615514	31-01-80
		FR-A,B 2343267	30-09-77